

芳香族求電子置換反応を用いた枝分かれ多分岐ポリエーテルケトンの合成とその性質に関する研究

茨城大工 ○佐々木遼・森川敦司

【要旨】

AB₂型モノマーを自己重縮合させることにより、ハイパーブランチポリマーを得られることが知られている。本研究では、AB₂型モノマーとして、1つのカルボキシル基と2つのフェノキシド基を有する化合物を用い、五酸化リンとメタンスルホン酸を用いるFriedel-Crafts反応によりハイパーブランチポリエーテルケトン合成した。得られたポリマーは数平均分子量が2570であり、ガラス転移温度が約140℃付近であった。

1. 緒言

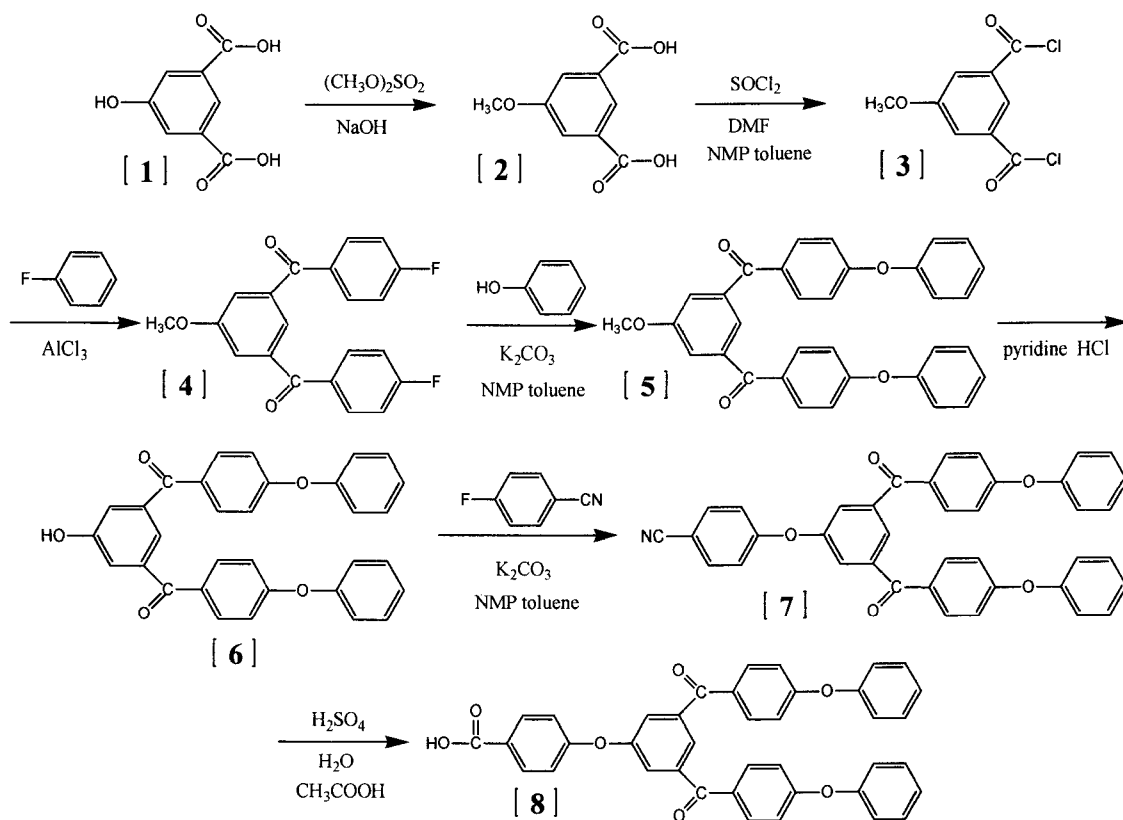
多分岐高分子の中には大きくわけて、分岐が規則的なデンドリマーと分岐の不規則なハイパーブランチポリマーがあります。ハイパーブランチポリマーは合成法が一般的に簡便である点からも工業的な応用も期待されており重要な化合物として捉えられています。ハイパーブランチポリマーの代表的な特長としては低粘度・良溶解性を示し、熱特性・化学的性質などデンドリマーと類似している点があります。また、末端基を官能基で化学的に修飾しやすく、多くの機能原子団を導入するような分子設計には有用な骨格を取れるため、耐熱性高分子材料や液晶などの光学材料など幅広い分野への活用が期待されています。

本研究では1つのカルボキシル基と2つの求電子置換反応が起きやすいフェノキシド基を有するAB₂型モノマーの合成とFriedel-Crafts反応を用い自己重縮合させる事により得られるハイパーブランチポリエーテルケトン(HPBPEK)を合成を行った。

2. 実験

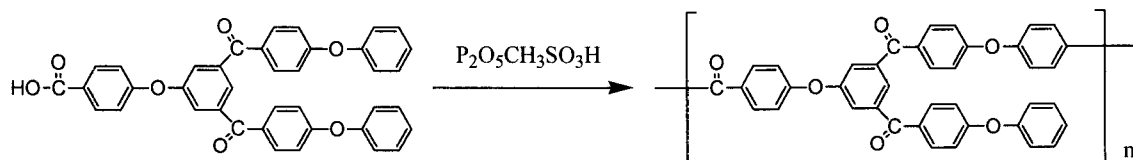
本研究で用いたAB₂型モノマーは5-ヒドロキシイソフタル酸[1]を出発物質としてScheme1の7段階経路で合成した。塩基に水酸化ナトリウムを用いジメチル硫酸と反応させる事により5-メトキシイソフタル酸[2]を得た。次にDMF触媒下、塩化チオニルと反応させる事によりヒドロキシル基の塩素化を行った[3]。その後塩化アルミ触媒下、4-フルオロベンゼンをFriedel-Crafts反応によりフルオロベンジル基を導入した[4]。次に塩基として炭酸カリウム、トルエン・NMP溶媒下でフェノールを作用させフェノキシド基を導入し[5]、その後ピリジン塩酸塩を用いメトキシ基の酸開裂を行いヒドロキシル基誘導体を得た[6]後、塩基に炭酸カリウム、トルエン・NMP溶媒下4-フルオロベンゾニトリルを反応させる事によりシアノ基を導入した[7]。最後に硫酸・酢

酸を用い加水分解を行うことにより、目的の AB₂ 型モノマー分子を得た[8]。



Scheme1

本ハイパーブランチポリエーテルケトン は AB₂ 型モノマー中のカルボキシル基とフェノキシ基の間での Friedel-Crafts 反応により合成した。反応は、縮合剤である五酸化ニリンをメタンスルホン酸に重量比 1:10 で溶解させた溶液 (PPMA 試薬 (Eaton 試薬) 中で、窒素雰囲気下、100°C で行った。ハイパーブランチポリエーテルケトンはメタノール中に再沈殿させることで得た。(Scheme2)



Scheme2

3. 結果と考察

得られたポリマーは五酸化ニリンとメタンスルホン酸の重量比が 1:10 で反応させた場合、五酸化ニリンの濃度が高いと考えられ、反応率が 100%に達しゲル化が起こってしまった。反応率を抑制するために PPMA 試薬をメタンスルホン酸で希釈し (10wt% ~ 20wt%)、反応を行った。その結果 18wt%以下に希釈した場合ゲル化は起こらずに反応が進行することを確認された。Table 1 には、PPMA 試薬をさまざまな濃度で希釈して重縮合して得られたポリマーの分子量の分子量を示す。

Table1. Molecular weights of hyperbranched poly(etherketones).

Concentration of PPMA	Mn ^a	Mw ^a	Mw/Mn ^a
10wt%	1510	3120	2.06
12 wt%	1700	2320	1.36
14 wt%	1850	2430	1.31
16 wt%	2100	4100	1.91
18 wt%	2570	5700	2.27

^a Determined by GPC with polystyrene standard.

分子量の値は、重合溶媒中の五酸化ニリンの濃度が高くなるにつれて大きくなり、20 wt%以上の濃度で重合した場合ゲル化が起こり、五酸化ニリンの濃度が重合に大きな影響を及ぼすことが示唆された。

得られたポリマーの熱的性質を示差走査熱量計 (DSC) (Figure 1) と熱重量分析 (TGA) により測定した。DSC 測定では、ガラス転移温度 (T_g) のみが観測された。Table 2 に、ガラス転移温度 (T_g) と 10%重量減少温度 (T_{10}) の値を示す。 T_g の値は、PPMA 濃度が 10wt%で合成したものは 140°C、12wt%では約 190°Cに確認され、重合に用いた五酸化ニリンの濃度が高くなるほど高くなった。また 14wt%以上の濃度で合成したものは、 T_g を観測することはできなかった。これは五酸化ニリンの濃度が高くなるほど反応率が高くなったために、得られたハイパーブランチポリエーテルケトンの分子鎖の運動が抑制されたためと考えられる。

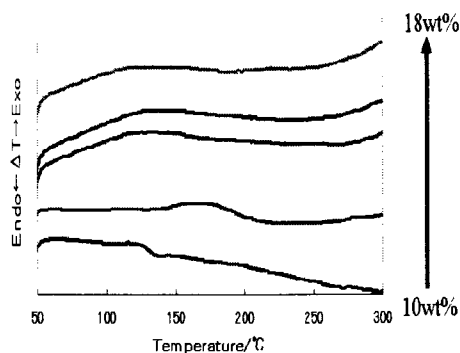


Figure 1. DSC curves hyperbranched polyether Ketones on second scan at heating rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in nitrogen.

Table 2. Thermal properties of hyperbranched poly(etherketones).

Concentration of PPMA	T_{10}^a ($^{\circ}\text{C}$)	T_g^b ($^{\circ}\text{C}$)
10wt%	410	140
12 wt%	505	190
14 wt%	500	—
16 wt%	485	—
18 wt%	500	—

^a Temperature at which 10% weight loss was recorded by TGA at a heating rate $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in air.

^b Determined by DSC at a heating rate $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in nitrogen.

4. 結論

新規 AB_2 型モノマーの合成し、PPMA 試薬をさまざまな濃度にメタンスルホン酸で希釈した溶液中で自己重縮合させ、ハイパーブランチポリエーテルケトンを得た。PPMA 試薬の濃度は、ハイパーブランチポリエーテルケトンの分子量、熱的性質に大きな影響を及ぼした。今後、本ハイパーブランチポリエーテルケトンの末端は、フェノキシ基であることを利用して、末端の官能基化を行う予定である。

5. 参考文献

- 1) Ching-Fong Shu and Chi-Meng Leu *Macromolecules*, 32, 100-105 (1999)
- 2) Phillip E. Eaton, Glenn R. Carlson and James T. Lee *J. Org. Chem.*, Vol 38, 23, 1978
- 3) Katsuya Maeyama, Izumi Hikiji, Kashiko Ogura, Akiko Okamoto, Kenji Ogino, Hiromu Saito, and Noriyuki Yonezawa *Polymer Journal*, Vol. 37, No. 9, pp. 77-710 (2005)